



TITLE:

研究雜記

AUTHOR(S):

勝, 義孝

CITATION:

勝, 義孝. 研究雜記. 物理化學の進歩 1934, 8(3): 53-72

ISSUE DATE:

1934-11-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45991>

RIGHT:

研究 雑 記

勝 義 孝

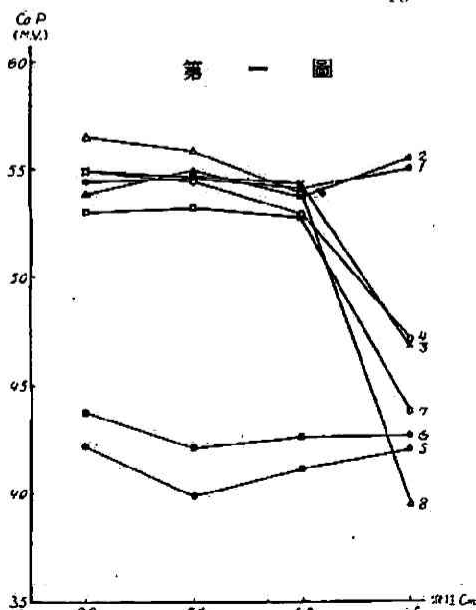
我等の研究室の各実験室の模様を御案内するといつた氣持で、我々の行つてゐる實驗、殊に生物學の基礎付けにと志した物理化學的方面のものを御紹介致しませう。我等の研究室——と言ふより我々の村と言つた方が餘程しつくり來る様に感ぜられるのでありますが——此處では實驗に對しても、亦理論に對しても予規達の所謂理窟の無い句を作る様な心持で臨んでをります。そして自然現象の美しさを心の底に觀する所に研究に向つての勇猛心の源泉を見出してをります。

〔I〕膜 電 位 差

Kolloidium-膜により二つの電解質溶液を隔てる時に、膜を通じて兩溶液間に電位差が起る。我等はこれを Kolloidium-膜の膜電位差と名け、Kolloidium-膜の斯かる作用をその動電的效果と呼んでゐる。4~5年間に亘つて我者の爲し來つた業績により、膜微孔に於て水溶液中とは輸率を異にして擴散電位差が起るものとすれば、Kolloidium-膜の膜電位差に關する多くの現象は此の形式に於て統一されること、並に同一膜にても膜微孔の“大さ”に種々あつて其分布を考慮に入れなければならぬことが闡明された。其の概要は本誌第6卷に紹介した所である(勝)。

其後膜電位差に關して得た業績の内、膜微孔の分布及び膜電極の應用に關する業績の概略を簡単に述べて見よう。

一つの Kolloidium-膜囊をとり、これを上部から順次に横斷し、其度毎に残る底部の膜囊に就て順次に標準膜電位差 (Co. P.) 即ち $\frac{N}{10}$ -KCl と $\frac{N}{100}$ -KCl との間の膜電位差を測定した。其結

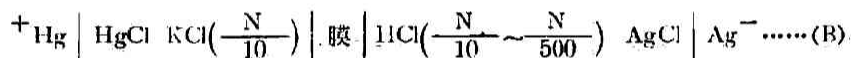
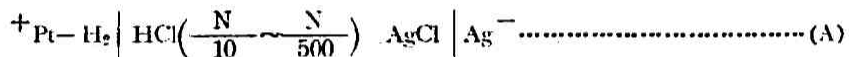


果は第1圖に示す様に、多くの膜では膜囊(從つて被檢液柱)が短くなつて底部に近づくに従ひ標準膜電位差が増加する。標準膜電位差が増加する程、膜の透過性は減少するから、それと共に膜微孔の平均の大きさが減少するものと考へらるゝ。一箇の Kolloidium-膜囊がその部分により標準膜電位差を異にすることは、一箇の膜の内にも種々の大きさの微孔の部分の含まれて居る事を示し(今井)、嘗て色素浸漬 Kolloidium-膜に就ての實驗(相澤)から結論した所と一致した。猶31~54 Millivoltの標準膜電位差を有する種々の Kolloidium-膜を組み合わせせて作つた並列膜電池の合成膜電位差(第2圖縱軸)と、各膜電池の電動力の代數和(第2圖横軸)との關係を示す各點は、第2圖に示す様に45°の直線上に略々横はることを證明して上述の推論を更に基礎付けた(今井)。

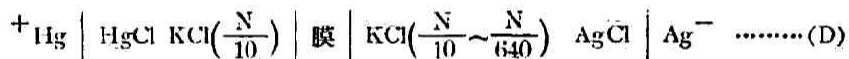
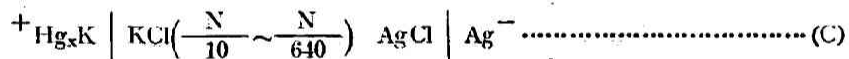
最近吉村壽人氏は硝子電極に就てこれと同様の推

論を下され、又 K. Söllner⁵⁾ も異常透過の研究に於て隔膜各部の微孔性の相異に論及してゐる。蓋し興味深き實驗成績の歸趣である。

標準膜電位差 53~55 Millivolt (18°C) の完全乾燥 Kollodium-膜は、一價の Kation に對して可逆的電極の様に作用して、Ion-活度と膜電位差との間に Nernst の單極電位差の式と同様の關係が成立する。それ故かゝる性状の完全乾燥 Kollodium-膜を我等は膜電極とも名ける (勝)⁶⁾。則ち膜電極は HCl に對しては水素電極、KCl、NaCl 又は LiCl に對しては K-, Na- 又は Li-Amalgam-電極の様に作用する。それ故 HCl の Ion-活度を求めるに當り、種々の濃度の HCl に就て次の二つの電極 A 及 B の何れを選ぶも略々同様の結果を得る (村本)。



又 KCl の Ion-活度を求めるにも前同様



の何れを用ふるも略々等しき結果に到達する (村本)。

第 一 表

(電位差單位 Volt) 18° C

HCl				KCl			
濃 度	電池 (B)	電池 (A)	(A)+(B)	濃 度	電池 (D)	電池 (C)	(C)+(D)
$\frac{N}{10}$	0.1389	0.3529	0.4918	$\frac{N}{10}$	0.0444	2.0599	2.1043
$\frac{N}{20}$	0.1056	0.3867	0.4923	$\frac{N}{20}$	0.0152	2.0936	2.1088
$\frac{N}{50}$	0.0603	0.4280	0.4883	$\frac{N}{40}$	-0.0192	2.1224	2.1032
$\frac{N}{100}$	0.0258	0.4640	0.4898	$\frac{N}{80}$	-0.0496	2.1557	2.1061
$\frac{N}{200}$	-0.0075	0.4953	0.4878	$\frac{N}{160}$	-0.0845	2.1846	2.1001
$\frac{N}{500}$	-0.0478	0.5413	0.4935	$\frac{N}{320}$	-0.1164	2.2155	2.0991
				$\frac{N}{640}$	-0.1483	2.2478	2.0995

膜電極のかゝる應用例は、水素電極や Amalgam-電極を用ふるよりも、膜電極を用ひた方が取扱

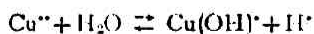
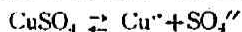
が便利であると言ふ長所を示すに過ぎぬが、次には水素電極や Chinhydron-電極でどうしても測定することの出来ぬ溶液中の $[H^+]$ を、我等は膜電極を以て測定し、膜電極の $[H^+]$ 測定上に於ける特殊地位を確證した。即ち水素電極にて $[H^+]$ の測定の出来ない $CuSO_4$, $CuCl_2$, $PbCl_2$, $HgCl_2$ 等の水溶液の $[H^+]$ を膜電極にて測定して其加水分解度を算出した。第2表には其他 $CdCl_2$, $FeCl_2$,

第 二 表

鹽 類	濃 度	温 度	加 水 分 解 度 (%)	測 定 者
$CuSO_4$	$\frac{M}{10} \sim \frac{M}{640}$	25°	0.07~0.43	葛 岡 ⁵⁾
	$\frac{M}{5} (?)$	25°	0.057	Carrara u. Vespignani
$CuCl_2$	$\frac{M}{80} \sim \frac{M}{1280}$	25°	0.14~3.40	葛 岡 ⁵⁾
	$\frac{M}{4} \sim \frac{M}{256}$	85.5°	0.25~0.51	Kullgren
$HgCl_2$	$\frac{M}{100} \sim \frac{M}{1000}$	18°	0.41~2.05	井 辻 及ビ 高 橋 ⁹⁾
	$\frac{M}{16} \sim \frac{M}{256}$	25°	0.26~1.43	Ley
$PbCl_2$	$\frac{M}{100} \sim \frac{M}{1000}$	18°	0.10~0.37	井 辻 及ビ 高 橋 ⁹⁾
	$\frac{M}{1024}$	25°	4.4	Ley
	$\frac{M}{256}$	85.5°	0.50	Kullgren
$FeCl_2$	$\frac{M}{50} \sim \frac{M}{400}$	18°	7.8~10.4	神 田 ¹⁰⁾
$FeCl_3$	$\frac{M}{50} \sim \frac{M}{400}$	18°	30~73	神 田 ¹⁰⁾
	$\frac{M}{6.67} \sim \frac{M}{666.7}$	25°	2~91	Goodwin
	$\frac{M}{39.6} \sim \frac{M}{3300}$	25°	23~82	Bjerrum
	$\frac{M}{68.1} \sim \frac{M}{2180.5}$	25°	2.7~23	神 田 ¹⁰⁾
$AlCl_3$	$\frac{M}{32}$	25°	4.1	Denham
	$\frac{M}{10} \sim \frac{M}{180}$	18°	0.18~0.14	高 橋 ¹¹⁾
$CaCl_2$	$\frac{M}{1.06} (?)$	85°	2.1	Long
	$\frac{M}{161} \sim \frac{M}{641}$	100°	0.0045~0.0072	Kullgren

$AlCl_3$ に關する成績をも含はせ、又他の學者の測定値とも對照して掲げた。斯かる鹽類の加水分解度の測定は多くは30年前あたりに行はれて、 $[H^+]$ にしても蔗糖の轉化速度等で測つてゐたことであるから、數値の精しい對照は望め無い。我等の加水分解度が從來の測定値と位數に於て一致してゐることは充分の一致と看做してよろしからう。

猶此の際 $CuSO_4$ に於ては階段的加水分解の成立することを初めて證明した(葛岡⁵⁾)。即ち $CuSO_4$ 水溶液中にて階段的加水分解が行はるゝものとすれば



従つて

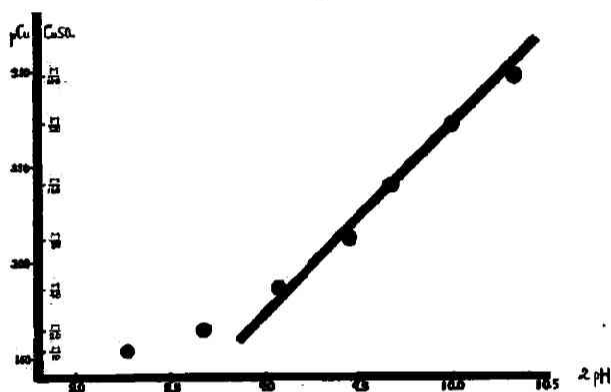
$$\frac{[Cu(OH)^+][H^+]}{[Cu^{++}]} = [H_2O]K = K'$$

然るに $[u(OH)] = [H^+]$ と考へらるゝから

$$\frac{[H^+]^2}{[Cu^{++}]} = K' \quad \text{又は} \quad pCu - 2pH = \log K'$$

を得る。故に若し此の關係即ち階段的加水分解が成立するならば、 $pCu = -\log [Cu^{++}]$ と、 $2pH = -\log [H^+]^2$ との間に直線的關係が成立し、且其の傾斜は 45° で無ければならぬ。種々の濃度の $CuSO_4$ 溶液の pCu を銅電極により、又 pH を膜電極により測定し、これに就て pCu と $2pH$ との圖を作れば第3圖の如く、 $\frac{M}{40}$ 以下の濃度範圍に於ては豫想の誤らざりしことが明になつた。

第 三 圖



一般に完全乾燥 Kollodium-膜は二種以上の Kation の共存せる場合には、その内移動速度の大なる Kation に対する動電的效果のみが主として表はるる、それ故 $CuSO_4$, $FeCl_2$, $AlCl_3$ 等の水溶液に於て、完全乾燥 Kollodium-膜の膜電位差を支配するものは、その加水分解により生ずる H^+ であつて、 Cu^{++} , Fe^{++} , Al^{+++} 等では無い筈である。此の假定のもとに此等鹽類の加水分解度の測定が膜電極により行はれたのであるが、その結果は上述の通り從來他の學者が他の方法により求めた數値と良き一致を示した、従つて始めの假定に誤なきことが判明した、即ち完全乾燥 Kollodium-膜殊にその内最も標準膜電位差の大なる膜電極に對しては、多價の Kation は膜作用を呈せざるものであつて、今迄此等鹽類の膜作用として認められた現象は、鹽類の加水分解により生ずる H^+ の作用に歸すべきものと考へらるゝ。

$FeCl_2-FeCl_3$ 混合溶液の $[H^+]$ は水素電極にても亦 Chinhydron-電極にても測定することは出来ない、我等の膜電極によつて始めて其の目的を達し得たものである。(神田)

Fredenhagen は $FeCl_2-FeCl_3$ 等酸化還元系の電位差發生機構に對して、酸化還元電位差を水素電極電位差と看做すべきものであると主張した、即ち $FeCl_2-FeCl_3$ 混合溶液に於て

$$Fe^{+++} + \frac{1}{2} H_2 = Fe^{++} + H^+ \\ \frac{[Fe^{++}][H^+]}{[Fe^{+++}][H_2]^{\frac{1}{2}}} = K \quad \dots\dots\dots (1)$$

今任意の水素分壓に平衡せる水素電極液の水素分子の濃度を $[H_2]$ とし、Henry の法則の適用を是認すれば、水素電極の單極電位差 e は

$$e = -0.0001983 T \log \frac{k[H_2]^{\frac{1}{2}}}{[H^+]} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式 (1) を式 (2) に代入して

$$e = 0.0001983 T \log \frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{Fe}^{++}]} + 0.0001983 T \log \frac{K}{k}$$

$$= 0.0001983 T \log \frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{Fe}^{++}]} + C \dots\dots\dots (3)$$

これ酸化還元電極の単極電位差の式である。今各種濃度の FeCl_2 — FeCl_3 系の酸化還元電位差を 3.5 MKCl—甘汞電極を導電極（陰極）として測定した数値及び膜電極にて測定せる pH を第3表に掲げた。3.5 MKCl—甘汞電極の水素電極に対する規定電極電位差は 0.2486Volt（甘汞電極を陽極として）であるから、第3表の $\frac{M}{100}$ — FeCl_2 + $\frac{M}{100}$ — FeCl_3 の pH 即ち 2.34 を得べき、水素分壓 1 気壓の水素電極電位差 E は次の様に求められる。

第 三 表

FeCl_3	FeCl_2	$\frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{Fe}^{++}]}$	Redoxpotential (Millivolt)	pH
$\frac{M}{100}$	$\frac{M}{1600}$	16	562.89	2.38
$\frac{M}{100}$	$\frac{M}{800}$	8	545.57	2.36
$\frac{M}{100}$	$\frac{M}{400}$	4	528.30	2.36
$\frac{M}{100}$	$\frac{M}{200}$	2	510.53	2.36
$\frac{M}{100}$	$\frac{M}{100}$	1	491.68	2.34
$\frac{M}{200}$	$\frac{M}{100}$	$\frac{1}{2}$	472.92	2.46
$\frac{M}{400}$	$\frac{M}{100}$	$\frac{1}{4}$	450.50	2.54
$\frac{M}{800}$	$\frac{M}{100}$	$\frac{1}{8}$	421.24	2.67
$\frac{M}{1600}$	$\frac{M}{100}$	$\frac{1}{16}$	387.91	2.76

$$\frac{E - 0.2486}{0.0591} = 2.34 \quad \therefore E = 0.3869 \text{ Volt}$$

然るに此の溶液は酸化還元電位差として、0.4917Volt を示してゐるから、上記 E との間には
 $0.3869 + 0.4917 = 0.8786 \text{ Volt}$

の相違がある。これを溶液と平衡せる水素の分壓の差に基くものとすれば

$$0.8786 = \frac{0.0591}{2} \log \frac{p_0}{p}$$

$p_0 = 1$ 気圧なる故 $p = 1.84 \times 10^{-20}$ 気圧を得る。これ 1L 中に 4.6×10^{-8} 箇の水素分子の存在を意味するものなる故、全く其物理學的意味が成り立たない。即ち Frelenhagen の水素電極説は FeCl_2 — FeCl_3 系の pH を膜電極にて測定することにより全く覆された。(神田)¹²⁾

Glykokoll— CuSO_4 錯鹽の研究に膜電極を應用したこと(葛岡)¹³⁾は、前に紹介したから此處には省略するが、これも亦膜電極の偉功を奏した例である。

[II] 油 電 池

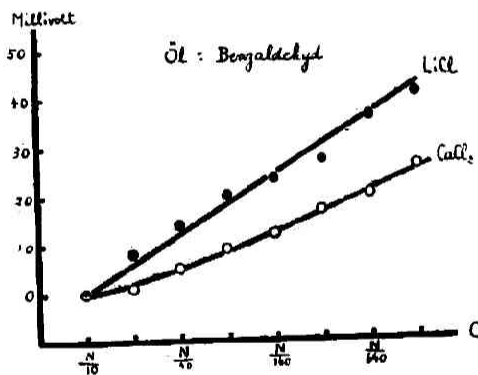
水と混合せざる液體を其化學構造の如何に係らず „油” と名づけ (Beutner)¹⁴⁾、油を „膜” とする膜電池を油電池 Ölkette と言ふ。我等は二つの電解質溶液を或物質系にて隔てたる時、此の物質系を

通じて兩溶液間に起る電位差を膜電位差の名のもとに總括し、此の物質系を“膜”と呼んでゐるのであつて(勝)、Kolloidium-膜の膜電位差に關する研究は畢竟膜電位差研究の一小部分に過ぎぬ。金屬電極の電位差は Makroskopisch には Nernst の式により纏めらるゝが、その Mikroskopisch な機序に就ては未だ充分に明では無い。Kolloidium-膜にしても、より微細なる機序へと進めば直に行き詰る。要は此の一部の膜に止ること無く廣く我等の意味に於ける膜電位差の研究を進めて電位差發生の本陣を突くべきものと考へられ、此處に硝子電極(兒玉)¹⁶⁾、油電池(松永)¹⁷⁾等の研究が展開せられたのである。

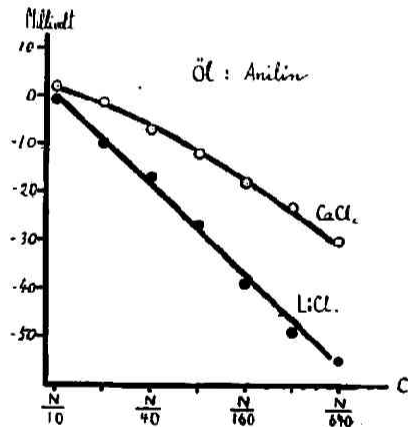
油電池の研究に於て油として用ゐたものには、Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Acetophenon, Nitrobenzol, Chloroform, Anilin 等があつて、此の内 Anilin は鹽基性油に、それ以外のものは酸性油に屬する。油電池の電動力の測定には象限電位計を用ゐる象限接續法に據つた。

油の一侧を $\frac{N}{10}$ 、他側を $\frac{N}{10} \sim \frac{N}{1280}$ KCl, NaCl, LiCl, CaCl₂, BaCl₂, MgCl₂, KBr, KNO₃, K₂SO₄, HCl, KOH の各水溶液とした場合 (A)、又一側を $\frac{N}{10}$ -KCl に固定し、他側に種々の濃度の種々の電解質溶液を用ゐた場合 (B) に就て油電池の電動力を測定した。(A) の内 Benzaldehyd 及び Anilin に關する成績の一部を第4圖及び第5圖に、又 (B) の成績の一部を第4表に示す。

第 四 圖



第 五 圖



此等の結果を總括すれば、Benzaldehyd の如き酸性油にては鹽類の濃度の減少する程此の側の電位は高くなり、Anilin の如き鹽基性油にては鹽類の濃度の減少する程此の側の電位は低くなる。即ち酸性油は陰性膜として、鹽基性油は陽性膜として作用する。

而て何れの電解質も——油の種類により多少其程度を異にはするが——濃度効果を示して電位差と濃度の對數との間には略々直線的關係が成立する。此の直線の傾斜即ち濃度効果に對して、酸性油にては Kation、鹽基性油にては Anion が大なる役割を演じてゐるが、其の對をなす Anion 又は Kation の作用も Kolloidium-膜に於けるよりは目立つて表はれる。HCl の濃度効果は例外的に小さい。第4表は鹽類效果を示すものであつて、Kolloidium-膜と全く同方向の Ion 系列を表はし、全體を通すれば原子番

第 四 表

$\frac{N}{10}$ -KCl Benzaldehyd $\frac{N}{10}$ -鹽類 ⁺	
鹽 類	油 電 池 電 動 力 (Volt)
KCl	0.002
NaCl	0.018
LiCl	0.026
MgCl ₂	0.045
CaCl ₂	0.067
BaCl ₂	0.067

號又は水中に於ける I^{on} の移動速度とは一致した順位を呈せない。

混合溶液に對する油電池電動力は、酸性油にては Kation、鹽基性油にては Anion の内最も移動速度の大なるものに支配さるゝこと Kollodium-膜に於けると其の規を一つにしてゐる。

$\frac{N}{50}$ HCl の Benzaldehyd 及 Anilin に對する油電池電動力は、蟻酸、酪酸、Iso-癩草酸、Heptyl-酸、Capryl-酸、Nonyl-酸の如き表面活性物質の添加により影響を受けぬ。X 線照射により油電池電動力の變化することを Liechti が唱へてゐるが、此の研究に於ては認め得なかつた。

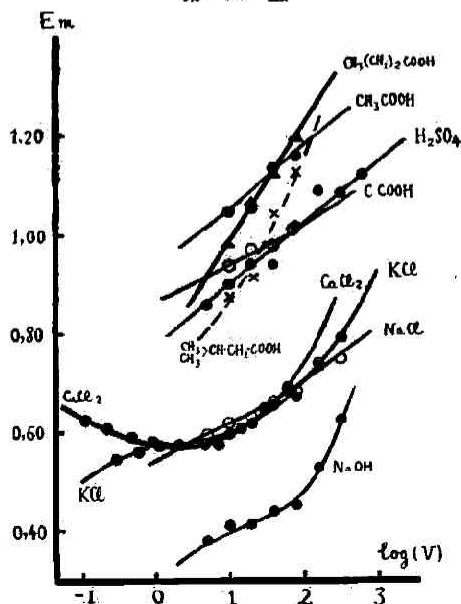
猶これに關聯して油電池のみならず、鹽化銀電極、水素電極、流動電位等に對する X 線の作用 (50KV, 10Milliampère) を檢した。其結果 X 線は 10^{-3}M KCl による流動電位差に對しては可逆的な影響を表はすが、他の電位差には影響の無いことを見出した(松永)。それ故に熱力學的電位差は X 線により影響されぬが、流動電位差のみは X 線により影響さるゝもので無いかとの考を浮べ(勝, 大高, 松永) 此の方面に研究を進めんとした。其後これに反する結果(吉田) も得たが引き続き研究中であるから、我等の一問題として此處に提唱して置かう。蓋しこれは X 線の生物學的作用の本源を明にする上にも重大な意義を有してゐる。

[III] 毛管電氣曲線

Lippmann, Helmholtz の古くより、Frumkin, Koenig の近くに到る迄毛管電氣曲線の研究はさう繁くはないにしても絶ゆることなく發表されてゐる。種々の電位差發生機構に携はつて來た我等の興味は、自ら界面電位研究の基本的要素としての毛管電氣曲線に向けられて行く。

恆溫槽に漬け得る便宜上、Ostwald の毛管電氣計型の裝置を用ひて實驗を行つた(吉田)。毛管の内徑が増せば毛管内水銀柱の昇降度を減じ且毛管電氣曲線の形及び位置は變化する。然し毛管電氣曲線の最大點に必敵する電位差 E_m 。換言すれば水銀-溶液界面に於ける界面張力を最大ならしむべく、此の界面を通じて外より加へらるゝ電位差の大きさは毛管の内徑によつては變化せ

第六圖

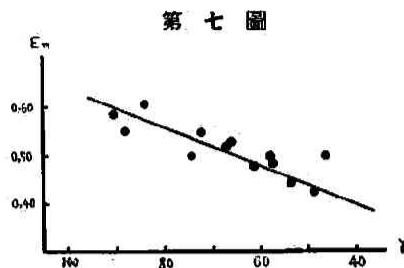


ぬ。

又外より加へらるゝ電位差——常に水銀側に陰極、溶液側に陽極を接続——が同一であれば、其廻路の抵抗の大小に係らず、毛管電氣曲線は唯一に決定され、形は勿論最大點の位置も變らぬ。廻路の抵抗大となれば水銀柱の昇降が緩徐となるばかりである。則ち水銀界面張力の増減を決定するものは、外から此の界面に加へらるゝ電位差の大きさであつて、電流の強さに關係はない。

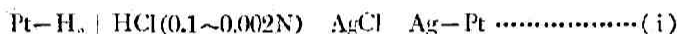
H_2SO_4 , NaOH , KCl , NaCl , CaCl_2 , 蟻酸, 酪酸, 酪酸, Iso-癩草酸, の 8.74N 乃至 0.0016N 範圍の水溶液につき、 E_m を求めると第6圖の様に、 E_m と稀釋度 V (對數尺度) との間に連續的な關係は認めらるゝが、此の直線なり曲線なりの傾斜、彎曲、位置等は物質により異り、 E_m と V との間に一定の關係を認め難い。例へば此等溶液と空氣又は水銀との界面に於ける表面張力、此等溶液の pH 等と

の間に何か關聯が存在しないかと探して見たが見付からなかつた。然し $\frac{N}{10}$ -KCl に Nonyl-酸, Capryl-酸, Heptyl-酸等表面活性物質を加へて空氣に對する表面張力を(水を100とすれば)45~90となる様にして, 此の毛管電氣曲線の E_m と比表面張力 γ との圖を畫くと第7圖の様に E_m と γ との間に略々直線的關係が窺はれる。兎も角 E_m は界面張力により一意的に決定することは不可能である(吉田)。



[IV] HCl, KCl 又 NaCl の Ion-活度

$\frac{N}{10}$ 及び $\frac{N}{100}$ HCl を電極液とする水素電極と $\frac{N}{10}$ KCl-甘汞電極とを, 3.5N 並に 1.75N KCl にて連結し, N. Bjerrum の外挿法により擴散電位差を除去して得たる電位差は HCl の濃度に對し Ghosh の完全電離説よりの要求に一致して経過することは既に紹介した所である(勝)。其後 N. Bjerrum の外挿法の正誤を得たる事が證明せられたから(今井, 村本, 松永), 擴散電位差の除去に誤謬の無いことを知つたが, 更に



なる電池の電動力を, 種々の濃度の HCl に就き, 又種々の温度 ($18^\circ, 28^\circ$ 及 38°C) に於て測定した(村本)。かかる電池の電動力 E は

$$E = E_0 + 2\theta \text{pH} \dots\dots\dots (1)$$

にて與へらる。但し $\theta = 0.0001983 \text{ T}$, T は絶対温度, E_0 は $\text{pH} = 0$ に於ける此の電池の電動力である。而て HCl の濃度を C , 其活動率を a とすれば

$$\text{pH} = -\log C - \log a \dots\dots\dots (2)$$

$$\therefore E + 2\theta \log C = E_0 - 2\theta \log a \dots\dots\dots (3)$$

$C \rightarrow 0$ となれば $a \rightarrow 1$, 従つて $\log a \rightarrow 0$ と考へらるゝから, 式(3)の左邊の數値を y 軸にとり, C の何等かの函數尺度を x 軸にとつて, $C=0$ に於ける y の値を外插的に求むれば E_0 が得らるゝ。 C の函數としては

第五表

m	r
0.0005	0.991
0.001	0.984
0.002	0.971
0.005	0.947
0.01	0.924
0.02	0.894

\sqrt{C} , $\sqrt[3]{C}$ 等が考へらるゝ。Debye 等の理論によれば \sqrt{C} が, 又 Ghosh 等の理論によれば $\sqrt[3]{C}$ が夫々 $\log a$ に比例するから, 各々考ふる處に隨ひ \sqrt{C} なり, 又 $\sqrt[3]{C}$ なりを用ふるがよい。G. N. Lewis は \sqrt{C} を選び, $\log a$ は \sqrt{C} に比例するものとしてゐるが, 實際に彼の示してゐる a (第5表) を至細に檢すれば, 彼の所説に反し却つて $\sqrt[3]{C}$ を選んだ方が優つてゐることを示してゐる。即ち

$$\log a = -k \sqrt{C} \dots\dots\dots (4)$$

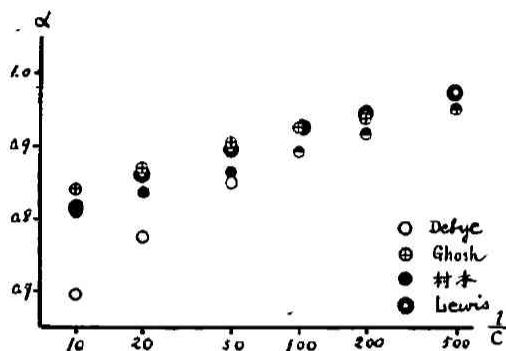
$$\text{及び } \log a = -k' \sqrt[3]{C} \dots\dots\dots (5)$$

により k 及 k' を, HCl の各濃度に就て求め, 殘差の自乗の總和を求めると, k にては 0.027, k' にては 0.012 となる。即ち G. N. Lewis は式(5)がより良く成立することを實示してゐるから, 式(4)の成立を唱へてゐるものであつて, 圖式直觀法に其誤謬の根源が存する。

扱て HCl の 18°C に於ける測定値を用ゐる式(3)の左邊の數値と $\sqrt[3]{C}$ との關係を圖にすると此

處に直線的關係の成立が認めらるゝから最小自乗法により計算して $E_0 = 0.2264$ Volt を得た。各濃度の HCl に就て實測せる電池 (i) の電動力と今得た E_0 とから、式 (1) 及 (2) に従ひ a を計算し、それより $a - \frac{1}{C}$ 圖を作つて各濃度の a の確からしき値を圖式に求めて第6表の結果を得る。

第 八 圖

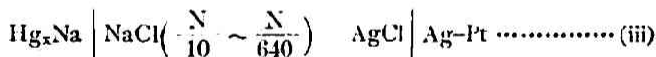
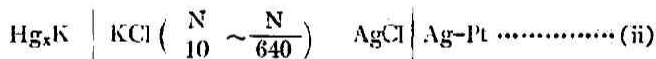


第 六 表

濃 度	a (18°)
$\frac{N}{500}$	0.950
$\frac{N}{200}$	0.916
$\frac{N}{100}$	0.892
$\frac{N}{50}$	0.867
$\frac{N}{20}$	0.835
$\frac{N}{10}$	0.811

第8圖は a と $\frac{1}{C}$ との關係に於て、Ghosh, Debye, Lewis 及び本成績(村本)とを比較したもので、Ghosh の説に本成績のみならず、G. N. Lewis の數値も亦甚だよく一致してゐる。これは嘗て余の指示したる所と合致する。

K^+ 及 Na^+ の活度を測定するには、水素氣中に於て被檢液中に K^- 又は Na^- Amalgam (電氣分解的に製す) を滴下する Amalgam-滴下電極を用ゐた。即ち



なる電池の電動力を測定し、HCl に於て電池 (i) に就て爲したると同様の方法により活動率 a を求めて第7表の如き結果を得た (村本)。これは從來の測定値及び計算値に比して値が小さい。實驗方法に就て猶吟味を續けてゐるが、更に第三者の實驗成績が望ましい。

第 七 表

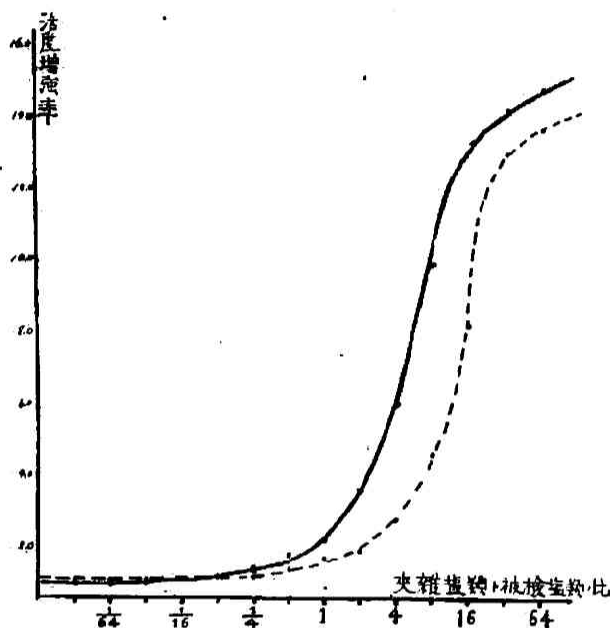
濃 度	a	
	KCl	NaCl
$\frac{N}{10}$	0.592	0.625
$\frac{N}{20}$	0.643	0.682
$\frac{N}{40}$	0.700	0.734
$\frac{N}{80}$	0.759	0.783
$\frac{N}{160}$	0.817	0.828
$\frac{N}{320}$	0.873	0.876
$\frac{N}{640}$	0.923	0.924

法に就て猶吟味を續けてゐるが、更に第三者の實驗成績が望ましい。

Na-Amalgam 電極で NaCl 水溶液中の Na^+ 活度を測定する場合に、NaCl 中に共存する KCl の影響、又 K-Amalgam 電極で KCl 水溶液中の K^+ 活度を測定する場合に、KCl 中に共存する NaCl の影響を共に調べて見た。一般に此等夾雜鹽類により、電位差は溶液中の Ion-活度が増強さるゝ方向に變化する。K-Amalgam-電極と KCl 溶液の場合に、夾雜する NaCl により K^+ 活度の増強さるゝ倍率と、NaCl と KCl との Mol 濃度の比 (對數尺度) とを圖示すると、第9圖實線の様になり、Na-Amalgam 電極と NaCl 溶液の場合に、 Na^+ 活度の増強倍率と夾雜せる KCl と NaCl

との Mol 濃度の比を畫くと同圖點線の様になる。即ち夾雜 KCl 又は NaCl が、本來測定せんとする

第 九 圖



NaCl 又は KCl の $\frac{1}{30}$ 以下に含有さるゝ時は殆ど變化を示さぬが、それ以上含有さるゝ時は Ion-活度増加の觀を呈し、夾雜物 60 倍となれば Ion 活度は略々 14 倍となる。K-Amalgam に於ける Na の影響と、Na-Amalgam に於ける K の影響とは殆ど一致してゐるが K-Amalgam 電極電位差が溶液中の Na⁺ により影響さるゝことは、Na-Amalgam 電極電位差が溶液中の K⁺ により影響さるゝことよりは常に幾分大である。 $\frac{M}{10}$ -NaCl 中に $\frac{M}{100}$ の割合に MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, CdCl₂, BaCl₂ を加へると、Na-Amalgam-電極に對する電位差は Na⁺-活度が 1~7.6 倍に増強したのと同様の效果を表はし、略々原子番號の大なるもの程その影響は大である。Mg, Ca, Sr は此の濃度にて殆ど影響無く Cd は 5.4 倍、Ba は 7.6 倍の増強を來す。 $\frac{N}{10}$ -NaCl 中に HCl 醋酸及酪酸を加へると著明なる Ion-活度増強現象を呈し、此等添加酸類が $\frac{N}{320}$ の場合に於ても既に HCl にては 4.5 倍、醋酸にては 1.6 倍、酪酸にては 1.5 倍を示す。此等酸類の種々の濃度に於て檢するに、Ion-活度増強現象は [H⁺] に對しても、又表面活性に對しても簡單な關聯は認められぬ (村本²⁶⁾)。

[V] NaHCO₃-Na₂CO₃ 間の平衡

Phenolphthalein を標示薬として Azidimetric を行ふ場合に、滴定終點に達して微紅色を呈した試料を空中に放置して置くと無色になることは誰もよく知つてゐる事實であつて、空中の炭酸瓦斯の溶解することを以て説明せられてゐる。同じく Phenolphthalein を標示薬として、炭酸曹達の溶液を鹽酸又は蓂酸等にて滴定する場合に、正しく $\frac{1}{2}$ 滴定終點に達して Phenolphthalein が無色になつたものを 1 時間²⁷⁾も室内にそのまま放置して置けば次第に微紅色が表はれ、時間と共に色調が增強して來る (安丸)。かかる試料を加熱する時同様の現象の起ることは「注意深い觀察者」(石川)に氣付かれたことであるが、これが室温に放置する時にも表はるゝことは今迄化學者にも餘り注意され

てをらぬ様である。炭酸曹達を $\frac{1}{2}$ 中和すれば重炭酸曹達になるから、此の現象は結局重炭酸曹達溶液を室温に放置する時次第にそれがアルカリ性化することを示すものである。實際 $\frac{N}{10}$ 重炭酸曹達溶液を 10c.c. とし、これに Phenolphthalein の 1~2 滴を加へて空中に放置し、發現して来る Phenolphthalein の着色を再び消失せしむるに要する $\frac{N}{10}$ 稀酸量 c.c. を時間的に測定してみると第 8 表の様になり、所要稀酸量は時間的に次第に増加するが、一定時間の後には此の現象は平衡状態に達するものと見え、所要稀酸量は一定 (2.4c.c.) となる。

第 八 表

時 間	1	2	4	6	8	16	18	20	22	24	30	48	72
0.1 規定 稀酸量 c.c.	0.25	0.47	0.86	0.92	1.15	1.50	1.59	1.80	1.79	1.99	2.09	2.40	2.41

態に達するものと見え、所要稀酸量は一定 (2.4c.c.) となる。

所でもし Phenolphthalein 加重炭酸曹達溶液の上に流動-Paraffin を重疊して置くと、長時間経過するも、Phenolphthalein の微紅色は殆ど表はれて来ない。これに反して二連ゴム球により上記重炭酸曹達溶液に空気を送る時には紅色の出現が速いである。

重炭酸曹達溶液のアルカリ性化現象を説明すべく次の化学反應を想定し其の數量的吟味を試みた。



質量作用の法則を適用して

$$\frac{[\text{CO}_2][\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']^2} = \frac{k}{[\text{H}_2\text{O}]} = K \quad \dots\dots\dots (1)$$

第 8 表の成績を引用して K を計算しよう。

$[\text{CO}_2]$: 空中の CO_2 を 0.03% とすれば氣壓 760mm. の時の CO_2 の分壓は 0.228mm となる。Dalton の法則を適用し Landolt's 'Tabelle' の q より、水中の $[\text{CO}_2]$ として算出すれば $[\text{CO}_2] = 0.00001115 \text{ Mol/L}$ を得る。

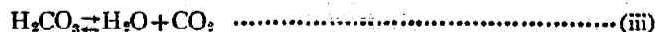
$[\text{CO}_3'']$: 平衡状態に於ける炭酸曹達の Mol 濃度に等しいとすれば、第 8 表の平衡状態に於ける $\frac{N}{10}$ 稀酸所要量 2.4c.c. より計算して $[\text{CO}_3''] = 0.024$ 。

$[\text{HCO}_3']$: 平衡状態に於ける重炭酸曹達の Mol 濃度に等しと看做せば $[\text{HCO}_3'] = 0.052$ となる。

此等の數値を式 (1) に代入して K を求むれば

$$K = 1.024 \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (2)$$

次に炭酸の平衡に就て考へてみるに、



(ii) 及 (iii) に夫々質量作用の法則を當てはめ、その結果を組み合はせて

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3']}{[\text{CO}_2]} = K_1 \quad \dots\dots\dots (3)$$

を得る。然るに



$$\therefore \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} = K_2 \quad \dots\dots\dots (4)$$

(4)を(3)にて除すれば

$$\frac{[\text{CO}_2][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]^2} = \frac{K_2}{K_1} \dots\dots\dots (5)$$

K_1 及 K_2 に對して炭酸曹達及び重炭酸曹達の滴定曲線より實驗的に求めた數値(安丸)²⁰⁾ 即ち

$$K_1 = 6.3 \times 10^{-4} \quad K_2 = 2.0 \times 10^{-10} \quad 18^\circ\text{C}$$

を當てはめると

$$\frac{K_2}{K_1} = 3.17 \times 10^{-4} \dots\dots\dots (6)$$

を得る。(1)と(5)とを對比すると其左邊は全く同じいから、 $K = \frac{K_2}{K_1}$ でなければならぬ。而して二つの異なる方面より求めた K 及び $\frac{K_1}{K_2}$ の値は(2)及び(6)の示す様になつて、此等の式

を導くに使用した假定を考慮に入れるならば、充分満足なる一致を示すものと言へるであらう。即ち重炭酸曹達水溶液のアルカリ性化現象は重炭酸曹達が一部炭酸曹達に變化し、此の時隨伴して生じた炭酸瓦斯の溶液中に於ける張力が、空中炭酸瓦斯の分壓と等しくなる迄反應の進むに歸因することが明になつた(安丸)。

[VI] 電位差滴定法

電位差滴定法を實際に應用せんとする者にとつては、滴定曲線より滴定終點を如何にして決定すればよいか、又斯様な終點決定法はどの位の程度に一致するものか、といふ事が第一に腦裡に反問さる。滴定曲線の反應終點は計算の上からも、又圖の上からも色々な方法で決定されてゐることは今更申すまでも無い。滴定曲線を三次函数と見ようと、他の函数として取り扱はふと、實際術に當る者には理論のみを彼是言ふよりも、それ等理論の結果が測定數値に於て幾何の偏異を來すかを知りたいのである。又かゝる測定の精確さが被檢液なり滴加液なりの如何なる稀釋度の範圍迄保たるかを豫め心得て置きたいのであるが、成書や論文を探して見てもこんな方向に説いたものは一寸見當らぬ。

我等は F. L. Halm u. M. Frommer に倣ひ、滴加液の滴加せる加算量 (Massvolum) を V 、相隣れる V の差 (Massteil) を M ($M_n = V_n - V_{n-1}$)、 E を夫々の V に對する電位差、 J を相隣れる E の差 ($J_n = E_n - E_{n-1}$)、 J' は J の相隣れるものゝ差 ($J'_n = J_{n+1} - J_n$) を表はすものとする。今一系の測定結果をかゝる記號を用ひて表はせば、

	$E_0 \dots\dots\dots V_0$	
$J_1 \dots\dots\dots$		M_1
$J'_1 \dots\dots\dots$	$E_1 \dots\dots\dots V_1$	
$J_2 \dots\dots\dots$		M_2
$J'_2 \dots\dots\dots$	$E_2 \dots\dots\dots V_2$	
$J_3 \dots\dots\dots$		M_3
$J'_3 \dots\dots\dots$	$E_3 \dots\dots\dots V_3$	
$J_4 \dots\dots\dots$		M_4
$J'_4 \dots\dots\dots$	$E_4 \dots\dots\dots V_4$	
$J_5 \dots\dots\dots$		M_5
	$E_5 \dots\dots\dots V_5$	

J 中の最大なるものと J_5 をすれば滴定終點 V_E は V_2 と V_3 との間に存し、

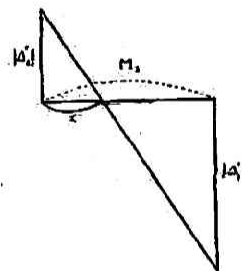
$$V_E = V_2 + M_3 \frac{J_2'}{J_2' + J_3'} = V_2 + x \quad \dots\dots\dots (1) \quad (\text{笠川})$$

又は

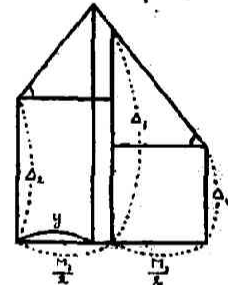
$$V_E = V_2 + \frac{M_3}{4} \left[1 + \frac{J_2'}{J_3'} \right] = V_2 + y \quad \dots\dots\dots (2) \quad (\text{中本})$$

として計算される。作図上(1)及(2)の右邊第二頂 x 及 y を求むるには夫々第10圖及第11圖の様にす。式(1)は V_2 と V_3 との間で J' が微少の滴加量に對して均等に變化することを假定し、式(2)は J' は終點を中心として對稱的に經過し二等邊三角形として表はし得ることを假定してゐる。實際例に於て(1)と(2)との相違は0.002c.c.となり(中本)、又(1)とF. L. Hahn u. M. Frommerの函数によるものとは0.005c.c.の相違を生ずる(笠川)のみにて、何れも實驗誤差の範圍にて良く一致することが明かになつた。

第十圖

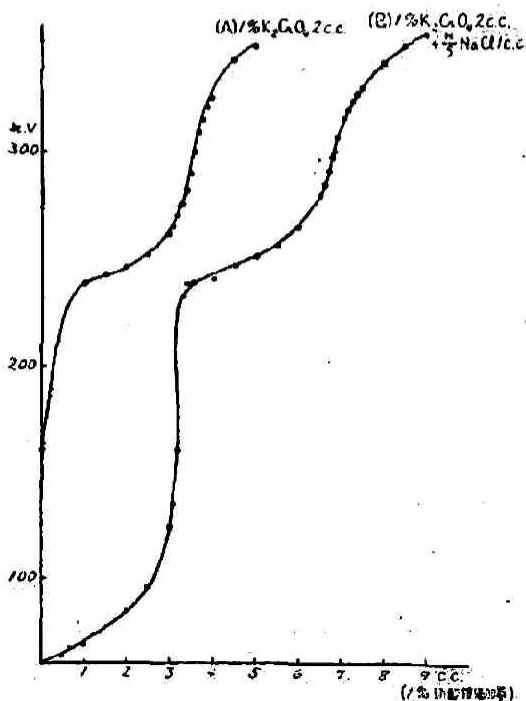


第十一圖



NaCl, NaBr 及 NaI の $\frac{N}{10}$, $\frac{N}{100}$ 及 $\frac{N}{500}$ の溶液を夫々 $\frac{N}{10}$, $\frac{N}{100}$ 及 $\frac{N}{500}$ AgNO₃ にて電位差滴定を行つて、各々任意の10回につき式(1)により終點を求めその公算誤差を求めた所0.001~0.027 c.c.を示し且濃度との關係は認められなかつた。又これにより Mohr の方法にて滴定終點の定め難い

第十二圖



$\frac{N}{500}$ AgNO₃ の様な場合にも電位差滴定法により一滴の誤差範圍にて滴定終點の決定されることが判つた。(笠川)

其他K₂CrO₄ 溶液の電位差滴定を銀を電極とし、既知濃度の硝酸銀溶液を滴加することにより試みた(中本)。此の試料中にCl⁻の含有されてゐる時は、先づCl⁻の終點に必適して電位差の急變を生じ、次でCrO₄²⁻の終點に於て再び電位差は躍進すること第12圖に示す通りである、此の電位差滴定法によりK₂CrO₄ 溶液に浸漬した生物組織のCrO₄ 結合能を検して、組織學上謂ふ所のChrom 親和系を見直してみたことがあつた。蓋し生物組織には常にCl⁻を含む故、Ag/Ag₂CrO₄ の如き電極電位差はCl⁻にて妨げられるから、これよりCrO₄²⁻の結合を究めることは出来なかつたからである。

猶我々は電位差滴定法を應用するに當り念のため被檢液の容量と滴定液の容量との

間に比例的關係の成立するか否かを豫備實驗に於て確むることとしてゐる。これ溶液中の Ion と電極并に沈澱成生物との關係は相等複雑であつて、如上の關係が正しく保持されるか否かは、檢證を俟たずして斷定するに躊躇するからである。Cl, Br, J 及 CrCl_4 の電位差滴定に當つて何時も此の豫備實驗を行つた (笠川, 中本)。

[VII] 表面張力

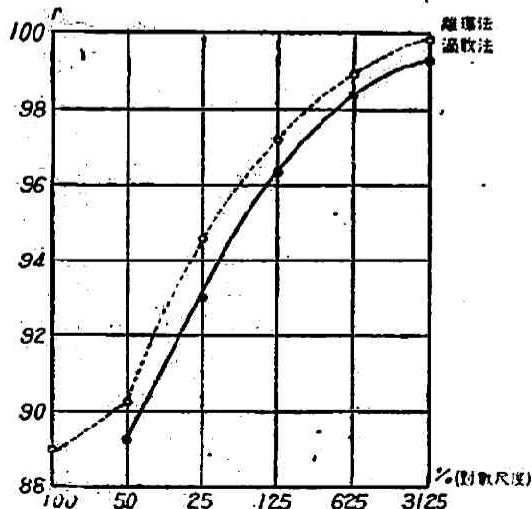
表面張力には他に例の無い程色々な測定法があるが、これは聊か藥の利かぬ病氣程藥の品數の多いのと似通つた感を抱かせる。表面張力を靜的表面張力と動的表面張力とに分けるとして、種々な表面張力測定法が此の兩者の何れを、或は兩者を何れの割合に於て與ふるものか判然しない。従つて溶液の表面張力は測定の方法により數値を異にし、又測定法は溶液の種類により其の精確度を異にする事もあり得る。以下表面張力の測定法の比較并に二三の溶液の表面張力に就て從來得た結果を述べてみよう。

我々の普通に用ゐてゐる表面張力測定法としては、毛細管法、滴數法、離環法、及び離錠法がある。滴數法には Traube's Viskostalagmometer を、離環法には Du-Nouy's Apparat を、離錠法には Lenard's Bügel 及び Torsionswaage を使用する。

20°C の蒸留水に就ての測定に於て、毛細管法は 0.077%, 滴數法は 0.027%, 離環法は 0.119% の百分率誤差 (公算誤差 $\times 100$ + 平均値) が表はれた (笠川)。それ故此の三つの方法の内では滴數法が精密な測定を爲さしむる。離錠法により 20°C 蒸留水の表面張力を測定して 74.03 dyne/cm を得た (高橋)。數値が少し大き過ぎる様に思つたが、試みに Landolt's 'Tabelle' を見ても 70.60 (Ramsay) ~ 74.3 (Sieg) の間の種々の數値が擧げられてゐる。

2M KCl, 0.1M KCl, 及び 1M 葡萄糖の比表面張力の、毛細管法、滴數法及び離環法による測定結果は第9表に示す様に互によく一致するが、0.1% 血清-Albumin では滴數法と離環法とにより可成りの相違を來し、且此の場合には毛細管法は用ゐることが出来ぬ (笠川)。3.125~100% Glycerin の比表面張力を滴數法及び離環法により測定した結果は第13圖の様に兩者は略々平行してゐるが、離

第十三圖



第九表

測定法	毛細管法	滴數法	離環法
測定物質			
2 M 鹽化加里	103.6	103.8	103.3
0.1 M 鹽化加里	99.5	100.3	99.9
1 M 葡萄糖	101.9	101.7	101.1
血清アルブミン		93.6	75.2

環法は常に滴數法より大なる表面張力を與へる (内藤)。50% 酒精に等量の 0.1M KCl, NaCl 又は

LiCl を混合せる溶液の比表面張力は第10表の如く、表面張力の大きさは 離環法>毛細管法>滴數法

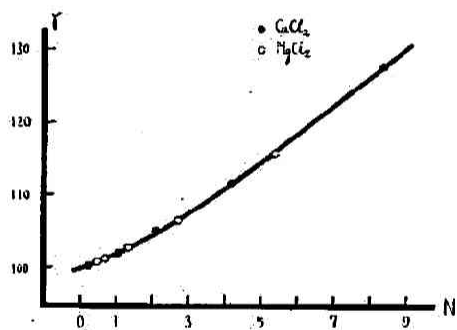
第 十 表

50% 酒精 0.1 M 鹽類等量混合液	比 表 面 張 力			
	離 環 法	毛 細 管 法	滴 數 法	離 環 法
酒 精 + KCl	58.8	56.0	48.7	40.5
酒 精 + NaCl	59.2	56.0	48.9	40.8
酒 精 + LiCl	59.0	57.1	49.2	40.6

>離環法 の順序を示すが、此の系統的誤差が如何なる點に基くかは明かでない (高橋³³⁾).

多くの書物を見ると陰性吸着の系列として $\text{Ca} > \text{Mg}$ 及び $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ が見らるゝ。然るに滴數法により $8.4\text{N} \sim 0.2625\text{N}$ CaCl_2 及び $5.4\text{N} \sim 0.3375\text{N}$ MgCl_2 に就て 30°C にて測定せる結果は第14圖の示す様に Ca と Mg との間に表面張力濃度關係に關し何等徑庭を見ない (笠川)。正に $\text{Ca} = \text{Mg}$ と訂正すべきである。又 KCl , NaCl 及び LiCl 水溶液の比表面張力を滴數法にて測定せる結果は第11表の様に、 0.5M 及び 0.1M の何れの溶液にても表面張力は増大して陰性吸着の起ることを示す

第十四圖



第十一表

濃度	0.5M	0.1M	0.1M	0.5M
鹽類				
NaCl	101.35	100.11	100.25	101.27
NaCl	101.00	100.38	100.25	101.22
LiCl	100.93	100.52	100.29	101.16
温 度	18°C	18°C	25°C	18°C
測定者	岸 本 ³⁵⁾	岸 本 ³⁵⁾	笠 川 ³²⁾	相 澤 ³⁷⁾

が、表面張力は 0.5M の溶液にては $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ の順序となり、 0.1M の溶液にては $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ の順序となる。陰性吸着の大小は濃度等しきときは $\frac{\partial \sigma}{\partial C}$ により決定さるゝこと、Gibbs-Thomson の定律の示す所であるから、岸本君の成績に就き 0.5M 及び 0.1M の兩濃度に於ける比表面張力の差を求めると、 KCl にては 1.24 、 NaCl にては 0.62 、 LiCl にては 0.41 となり、陰性吸着は $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ でなくてはならぬ (岸本³⁶⁾).

Glycerin, Glykogen, Alkohol は表面活性物質に屬し、その表面張力は其等の濃度の増すにつれて減少する。かゝる表面活性物質に表面非活性たる鹽類を添加すると表面張力は却つて減少し、減少の度は添加せられた鹽類の濃度の増す程大となる。例へば種々の濃度に KCl を含む 25% 酒精 (高橋³⁵⁾) 及び 25% Glycerin (内藤³⁴⁾) に於ける成績に於て此の關係が良く窺はれた。これ鹽類が陰性吸着をなすにより、表面活性物質の表面濃度が一層増大さるゝ爲めに招致さるゝものであらう。又 2.5% Glykogen に 0.5M の割合に KCl , NaCl 及び LiCl を加へると KCl 及び NaCl は 2.5% Glykogen の表面張力を更に減少せしむるが LiCl は多少増加せしむる (岸本³⁶⁾)。此の點から見ても LiCl は陰性吸着に於て KCl 及び NaCl に劣り、陰性吸着系列は是非 $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ であつて、從來成書の $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ は認められぬ。

[VIII] 無灰活性炭素

近來活性炭素と銘打つて色々の製剤が賣り出されてゐる、活性炭素の氣體收着に就ては毒瓦斯等の問題と關聯して諸種の方面から研究されてゐるが、溶液中の活性炭素の收着能に就ては未だ闡明されてゐない部分が甚だ多い、當研究室に於ては E. J. Miller, H. N. Holmes に倣ひ血炭を濃鹽酸及び弗化水素にて處置して無灰活性炭素を製造し、各種炭素と共にその溶液中に於ける收着能の比較研究を始めた (松井)、今その概要を紹介しよう。

0.02N 安息香酸 100c.c. に對して活性炭素 0.25g. を加へ時々振盪して一晝夜放置する時は、安息香酸は第12表の様に收着せられ、就中無灰活性炭素は最も大なる收着能を示してゐる。

第十二表

炭 素	安 息 香 酸 收 着 率 %
無 灰 活 性 炭 素	72
血 炭 (Kahlbaum)	62
Ligcarbon	51
三 共 藥 用 炭	47
武 田 活 性 炭	41
Kahlbaum 活 性 炭	39
富 士 活 性 炭	27
Ados	25
Carbonin	7

活性炭素の層を飽和 NaCl 又は KCl 溶液を通過せしむると、NaCl 又は KCl は活性炭素により加水分解されて、Cl は HCl として炭素に收着され、Na 又は K は NaOH 又は KOH として濾液の中に出て来る、この現象は hydrolytische Adsorption として知られてゐる、前掲活性炭素の數種に就てこれを試みたが、NaCl 又は KCl の加水分解的吸着を惹起すること無灰活性炭素に最も著しく血炭これに次ぎ、武田及び Kahlbaum の活性炭素には微弱、富士活性炭素には認められなかつた、3M の KCl, NaCl, LiCl, NaBr, NaNO₃, NaJ の加水分解的吸着の強さは Kation に於ては $Li > Na > K$ の系列を爲し、Anion に於ては $J > NO_3 > Br > Cl$ の順序を爲す、猶加水分解的吸着は低温になる程増強し、0°C 附近に於て無灰活性炭素 0.5 瓦中を 27.5c.c. の飽和 NaCl を通過させると、濾

液は Phenolphthalein を赤變せしめ、これを無色にするには $\frac{N}{100}$ 鹽酸 1.130c.c. を要する、又 NaCl 溶液の通過した炭末を蒸留水に浮遊せしめて煮沸し、加熱のまま濾過すれば濾液は酸性を呈し、Phenolphthalein を指示薬として中和するのに $\frac{N}{100}$ NaOH 0.22c.c. を必要とする、生物體液の pH は中性に近いが胃液のみは約 pH=3 を示す、これ胃液中の遊離 HCl に由來するものであつて、加水分解的吸着は此の遊離 HCl 生成機轉を解く鍵ともなるであらう。

血液成分中にて無灰活性炭素により最もよく收着さるゝものは血糖であつて血清 20c.c. に對して無灰活性炭素 0.3g を加ふる時は收着率 54% を示し、殘餘窒素は 23%、食鹽は 7.5%、蛋白は 6.3%、その内血清-Albumin は 7.4%、血清-Globulin は 3.7% を示す、蛋白及び Amino-酸溶液を窒素に關して約 0.01g/dl とし、此の 20c.c. に對して無灰活性炭素 0.3g を加へ窒素の收着率を見るに、Pepton 66%、Albumin "aus Blut" 56%、Albumose 48%、Albumin "aus Ei" 38%、Glykokoll 23% を示す、Tetanus 毒素及び同抗毒素は共に無灰活性炭素に收着せられるが前者の方が收着能遙かに大である、Typhus-凝集素は極く僅かしか收着されない、無灰活性炭素に收着されたる毒素及び抗毒素は該收着炭素を體內に注入することにより復た各々その毒作用又は解毒作用を表はす、Diastase は無灰活性炭素に收着されるが其量少く、安息香酸試験にて收着力弱き武田、富士等の炭素の方が却つて多量に Diastase を收着する (松井)。

[IX] 吸 光 曲 線

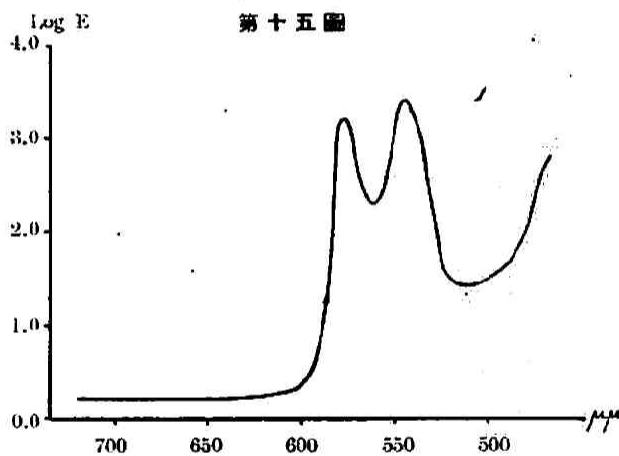
濃度 C なる溶液の液層 d cm を光線が通過する時、通過前後の光の強度 I_0 及び I の間には

$$\log \frac{I_0}{I} = E = Kcd \quad \text{.....(1)}$$

の関係の存することは Beer-Lambert の法則として良く知られてゐる。此處に E は吸光量, K は吸光係数を示し, E 又は $\log E$ の波長に対する曲線は吸光曲線と呼ばれる。吸光曲線を König-Martens, Nutting 等の分光光度計により求むるには、複雑なる手数を要するが、1927年 E. Goldberg により考案せられた Spektrodensograph を用ふれば、簡単に且直接に吸光曲線を描記し得る。

Spektrodensograph は Prisma より出づる単色光束を二分して、一つは被検液層 21mm を、他は同液層 1mm を通過せしめ、後者を更に Graukeil により弱めて前者と同強度となる様に調節すれば、Graukeil、描紙板及び Prisma の調和的運動により、自動的に吸光曲線上の各點を、定められた E-m 座標紙上に描記し得る装置である。

Spektrodensograph により各種色素、有色鹽類、錯鹽、呈色反應等に関する多數の吸光曲線が明かにせられた (小島)。而かも其大多數のものは始めて見出されたものである。第 15 圖は其の一例として 100 倍稀釋牛血液に関する圖であつて Oxyhaemoglobin の吸光曲線を示す。



第十五圖

第十三表
2.65Mol/l CuCl₂ の log E

測定者 波長 μ	H. A. C. Denier van der Gon	小 島 Spektrol- photometer	小 島 Spektro- densograph
480	-0.56	-0.25	-0.28
490	-0.77	-0.25	-0.59
500	-0.95	-0.68	-0.80
510	-1.04	-0.74	-0.85
520	-1.07	-0.70	-0.80
530	-1.03	-0.57	-0.64
540	-0.90	-0.43	-0.46
550	-0.73	-0.26	-0.20
560	-0.56	-0.09	-0.11
570	-0.40		+0.03

猶此處に注意を促し度いのは、Cu Cl₂ 及び CuSO₄ の吸光曲線であつて、第 13 表及第 14 表には Landolt's Tabelle に掲載せられた H.A.C. Denier van der Gon の吸光曲線より得た數値と、König-Martens の分光光度計により測定せる數値 (小島)、及び Spektrodensograph により得た成績 (小島) とを對比して掲げた。CuSO₄ は 1.15Mol/l. CuCl₂ は 2.65Mol/l である。従つて Denier van der Gon の成績は訂正すべきものと思はれる。

第十四表

1.15Mol/l CuSO₄ の log E

測定者 波長 μ	H. A. C. Denier van der Gon	小 島 Spektrol- photometer	小 島 Spektro- densograph
480		-1.70	-1.70
490		-1.52	-1.52
500	-1.20	-1.40	-1.40
510	-1.15	-1.30	-1.22
520	-1.06	-1.15	-1.05
530	-0.97	-0.96	-0.92
540	-0.85	-0.80	-0.77
550	-0.73	-0.64	-0.62
560	-0.59	-0.51	-0.48
570	-0.44	-0.38	-0.34
580	-0.29	-0.23	-0.19
590	-0.16	-0.09	-0.05
600	-0.03	+0.06	+0.07

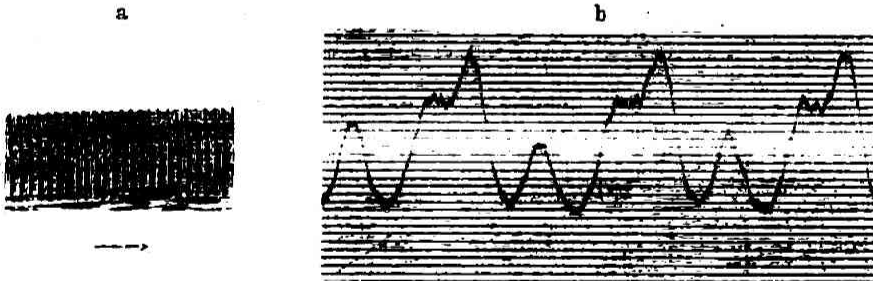
[X] Mikrophotometer

Mikrophotometer として従来知られてゐるものに、Hartmann や Koch u. Goos のものがある。當研究室に設備されてゐるのは理化学研究所製作 B 型 Mikrophotometer であつて、光電的記録微光度計に屬する。即ち測定すべき寫眞板を通して真空 Cs-光電管に投射せられた光は光電流を發生するから、抵抗を介して此處に生ずる電位差を纖維電位計に與へ、その纖維の振れを撮影する様になつてゐる。被檢寫眞板と移動暗箱の乾板とは精密な關係運動をなし、速度の比を適當に調節し得る。斯くして被檢寫眞板の感光密度に相當して電位計纖維の像が連續曲線として記録さるゝ。

Mikrophotometer がスペクトル線の強度、巾、配列等の測定に廣く應用さるゝことは申すまでも無いことであつて、我々の方に於ても石英分光寫眞器による紫外線吸收スペクトルの研究に應用して、吸收端波長の決定の上に、又は Beer の法則の適用範圍の吟味の上に用ゐてゐる。例へば $\frac{1}{10}$ 稀釋膽汁の吸收曲線（液層-吸收端振動數）を求むるに當り、對照たる錢弧光のスペクトル各線に對して被檢液通過光の各線が、どの程度に減弱して居るかを調べて、其等しき減弱程度の點を等電位線、等壓線の様に結びつけて、100% 吸收に對する吸收曲線、30% 吸收に對する吸收曲線等の描記を試み、又同じく $\frac{1}{10}$ 稀釋膽汁にて 4160 Å に對しては液層 17.5mm 迄、3660 Å に對しては液層 28.0mm 迄の範圍にて Beer-Lambert の法則の適用し得ることを明にした（吉田）。斯様ないはゞ本來の應用の外に、Mikrophotometer は尙ほ組織學的方面にも應用されて、今迄單に定性的な範圍を脱せなかつた組織學的構造に定量的研究を可能ならしむる（勝）。研究方面が少し外れるから深く立ち到らないで單に二三の例を舉ぐるに止めて置かう。

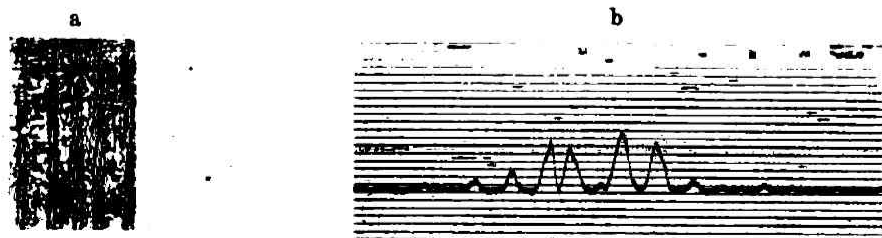
第16圖 a は猿の横紋筋纖維の顯微鏡寫眞であつて、同 b は Mikrophotometer により纖維の縱軸

第 十 六 圖



(→の方向) に沿ひ a の寫眞板の明暗の度を撮影したものである。b 圖の大きな山は a 圖横紋線の暗黒なる線に、b 圖の谷は a 圖の明白なる線に一致し、中腹近く生ずる窪は暗黒横紋線の中央にある微細なる明白線（殆ど認め難し）即ち中央板に必敵する。谷に盛上つた小さな山は明白線の中央にある細き黒線即ち中間板にあたる。此の時移動暗箱は被檢寫眞板の20倍の速さで運動せしめてゐる。

第 十 七 圖



る。第17圖bは栗材の寫眞 a を年輪に直角の方向(→の方向)に移動せしめて、Mikrophotometerにて撮影せるものである。これには又寫眞を用ひずとも木材の菲薄なる鉋屑にて足りる。これにより木材殊にその年輪等の研究が出来る。第17圖 b は同 a を7倍に擴大した歩みに於て撮影した。

拙筆に當り種々御教示を賜はり、殊に吸光曲線の研究に際しては König-Martens 分光光度計使用の便宜をお與へ下さいました堀場信吉先生に深甚の謝意を表すると共に、恩師正路倫之助先生の絶えざる御指導並に御鞭撻に對し、又我等の研究を殊更御愛護下さる島田吉三郎先生及び小川瑛五郎先生に對し此の機會に厚く御禮を申し上げます。又我等の共同研究員諸氏の熱誠を想ふ時誠に感激且感謝に堪えぬ。

猶 Mikrophotometer の購入に關し多大の御援助を頂きし日本學術振興會に謹んで感謝の意を表する。

文 獻

- 1) 勝義孝: 物理化学の進歩, 6, 紹介1 (1932).
- 2) 今井好直: 京都府立醫科大學雜誌, 8, 833 (1933).
- 3) 相澤正男: 京都府立醫科大學雜誌, 5, 1613 (1931).
- 4) 吉村壽人: 第十三回大日本生理學會演說, (1934).
- 5) K. Söllner: Z. f. Elektrochemie 36, 234 (1930).
- 6) 勝義孝: 日本生化学會々報, 7, 151 (1932).
- 7) 村本昇二: 第十一回大日本生理學會演說要旨, (1932).
- 8) 葛岡豪: 京都府立醫科大學雜誌, 7, 1106 (1933).
- 9) 辻井勘次, 高橋正光: 京都府立醫科大學雜誌, 8, 820 (1933).
- 10) 神田實: 京都府立醫科大學雜誌, 8, 815 (1933).
- 11) 高橋一二三: 京都府立醫科大學雜誌, 8, 829 (1933).
- 12) 神田實: 第十一回大日本生理學會演說要旨, (1932).
- 13) 葛岡豪: 京都府立醫科大學雜誌, 7, 1157 (1933).
- 14) R. Beutner: Die Entstehung elektrischer Ströme in lebenden Geweben (1920).
- 15) 勝義孝: 日本學術協會報告, 6, 215 (1930).
- 16) 兒玉邦男: 京都府立醫科大學雜誌, 4, 1139 (1930).
- 17) 松永徳之助: 第十二回大日本生理學會演說要旨, (1933).
- 18) A. Liechti: Biochem. Z. 171, 240 (1926).
- 19) 勝義孝, 松永徳之助: 第十二回大日本生理學會演說要旨, (1933). 大高誠: 日本レントゲン學會雜誌, 11, 449 (1934).
- 20) A. Frumkin: Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 7, 235 (1928).
- 21) F. O. Koenig: Zeitschrift für physikalische Chemie (A), 154, 454 (1931).
- 22) 吉田清松: 第十三回大日本生理學會演說要旨, (1934).
- 23) 今井好直, 松永徳之助, 村本昇二: 京都府立醫科大學雜誌, 6, 1609 (1932).
- 24) 村本昇二: 第十一回大日本生理學會演說要旨, (1932).
- 25) G. N. Lewis: Thermodynamics p. 336 (1923).
- 26) 村本昇二: 第十三回大日本生理學會演說要旨, (1934).
- 27) 安丸明正: 京都府立醫科大學雜誌, 6, 1848 (1932).
- 28) 石川清一: 化學通覽, 99頁, (1928).
- 29) 安丸明正: 京都府立醫科大學雜誌, 6, 1825 (1932).
- 30) 中本慶太郎: 京都府立醫科大學雜誌, 7, 787 (1933).
- 31) 笠川徳隣: 京都府立醫科大學雜誌, 4, 715 (1930).
- 32) 笠川徳隣: 京都府立醫科大學雜誌, 4, 443 (1930).
- 33) 高橋一二三: 第十回大日本生理學會演說要旨, (1931).
- 34) 内藤晋: 京都府立醫科大學雜誌, 12, 419 (1934).
- 35) 笠川徳隣: 京都府立醫科大學雜誌, 4, 457 (1930).

36) 岸本傳：京都府立醫科大學雜誌, 5, 408 (1931).

37) 相澤正男：京都府立醫科大學雜誌, 5, 945 (1931).

38) 松井敏雄：第十三回大日本生理學會講演要旨,

(1934).

39) 小島不二雄：第十二回及第十三回大日本生理學會演說要旨, (1933-34).